

二EP 0217334B1

Reference /

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-86062

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月20日

C 09 D 3/82  
5/00  
C 09 J 7/02

PMU  
1 0 2  
J K V  
1 0 3

6516-4J  
A-6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 輻射線硬化性オルガノポリシロキサン被覆組成物

⑯ 特 願 昭61-226306

⑰ 出 願 昭61(1986)9月26日

優先権主張 ⑱ 1985年10月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 783714

㉑ 発 明 者 ジョン ロバート ケ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ビー. オー.  
リーク ボックス 1709

㉒ 発 明 者 ピーター ユイン ク アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, キャンバーリ  
ワイ ロウ ー レイン 3109

㉓ 出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン  
ーポレーション ド(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

輻射線硬化性オルガノポリシロキサン被覆  
組成物

## 2. 特許請求の範囲

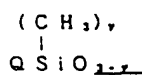
### 1. 下記の成分(A)及び(B):

(A) 全有機基の50~99モル%がメチル基で  
あり、全有機基の1~10モル%が式-RSH

(式中Rは炭素原子数2~8の2価飽和脂肪族炭  
化水素基を表す)で表されるメルカプト基であり、

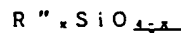
(A)中の残りの有機基がフェニル基又は炭素原  
子数2~6のアルキル基である、25℃で少なく  
とも100センチストークの粘度を有するトリオ  
ルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリジオル  
ガノシロキサンポリマー、及び

(B)一般式:



(式中yは1又は2であり、Qはビニル基及び式  
-R'(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH<sub>2</sub> (式中R'は

- (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH-を  
表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又  
は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有  
する)の高級アルケニル基から成る群から独立に  
選択された不飽和基であるが、不飽和基の少な  
くとも50モル%は高級アルケニル基である)のシ  
ロキサン単位を分子中に少なくとも2個有し、残  
りのシロキサン単位は一般式:



(式中xは2又は3であり、R''は炭素原子数1  
~6の飽和1価炭化水素基を表し、全R''基の少  
なくとも50モル%はメチル基である)を有する、

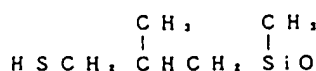
(A)と相溶性のオルガノシロキサン  
を含み、成分(A)及び(B)の量が、組成物中  
のメルカプト基1個に対して合計0.2~2.0個の  
不飽和基を生じるのに充分である輻射線硬化性組  
成物。

2. トリオルガノシロキサンで末端が封鎖され  
たポリジオルガノシロキサンポリマー中の全有機  
基の95~99モル%がメチル基であり、残りの

基がメルカプト基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. トリオルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンポリマーが25℃で100～1000センチストークの粘度を有し、Rがトリメチレン基又は2-メチルトリメチレン基を表す特許請求の範囲第2項記載の組成物。

4. トリオルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンポリマーが本質的にトリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位及び



単位から成る特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5. オルガノシロキサン(B)が25℃で25～1000センチストークの粘度を有し、本質的にジメチルシロキサン単位及びアルケニル基が式 $-R(CH_2)_mCH=CH_2$  (式中Rは $-(CH_2)_n-$ 又は $-(CH_2)_nCH=CH-$ を表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又

は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有する)で表されるアルケニルメチルシロキサン単位から成るジメチルビニルシロキサンで末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンポリマーである特許請求の範囲第4項記載の組成物。

6. オルガノシロキサン(B)中の不飽和基が式 $-R(CH_2)_mCH=CH_2$  (式中Rは $-(CH_2)_n-$ 又は $-(CH_2)_nCH=CH-$ を表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有する)で表される高級アルケニル基である特許請求の範囲第4項記載の組成物。

7. オルガノシロキサン(B)のシロキサン単位がジメチルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位、アルケニルメチルシロキサン単位、及びアルケニルジメチルシロキサン単位から成る群から独立して選択されたものである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. オルガノシロキサン(B)中のアルケニル基が5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、9-

デセニル基及び5、9-デカジエニル基から成る群から選択されたものである特許請求の範囲第7項記載の組成物。

9. オルガノシロキサン(B)が1、1、3、3-テトラメチル-1，3-ジアルケニルジシロキサンである特許請求の範囲第8項記載の組成物。

10. オルガノシロキサン(B)がジメチルシロキサン単位及び5-ヘキセニルメチルシロキサン単位の5-ヘキセニルジメチルシロキサン基で末端が封鎖されたコポリマーである特許請求の範囲第8項記載の組成物。

11. オルガノシロキサン(B)中のジオルガノシロキサン単位の1.0～4.0モル%が5-ヘキセニルメチルシロキサン単位である特許請求の範囲第10項記載の組成物。

12. 基材からの粘着性物質の剥離を改良するため、

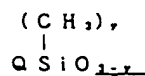
(1) 基材に下記の成分(A)及び(B)：

(A) 全有機基の50～99モル%がメチル基であり、全有機基の1～10モル%が式 $-RSH$

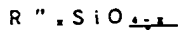
(式中Rは炭素原子数2～8の2価飽和脂肪族炭化水素基を表す)で表されるメルカプト基であり、

(A)中の残りの有機基がフェニル基又は炭素原子数2～6のアルキル基である、25℃で少なくとも100センチストークの粘度を有するトリオルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンポリマー、及び

(B)一般式：



(式中yは1又は2であり、Qはビニル基及び式 $-R'(CH_2)_mCH=CH_2$  (式中R'は $-(CH_2)_n-$ 又は $-(CH_2)_nCH=CH-$ を表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有する)の高級アルケニル基から成る群から独立に選択された不飽和基であるが、不飽和基の少なくとも50モル%は高級アルケニル基である)のシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有し、残りのシロキサン単位は一般式：



(式中xは2又は3であり、R''は炭素原子数1～6の飽和1価炭化水素基を表し、全R''基の少なくとも50モル%はメチル基である)を有する、

(A)と相溶性のオルガノシロキサン

を含み、成分(A)及び(B)の量が、組成物中のメルカプト基1個に対して合計0.2～2.0個の不飽和基を生じるのに充分である輻射線硬化性組成物を施し、

(II)施した組成物を硬化させるのに充分なエネルギーの輻射線にさらす

ことから成る基材の処理方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、改良された輻射線硬化性シリコーン組成物及び塗布方法におけるその用途に関する。詳述すれば、本発明は、メルカプトアルキル官能基を有するシロキサン及びアルケニル官能基を有するシロキサンを含み、輻射線に曝露されると硬化する組成物に関する。

した場合に、極めて顕著であった。

この種の被覆組成物の輻射線硬化に伴う臭気を減少するために、米国特許第4,107,390号明細書は、組成物中のポリメチルビニルシロキサンを1,1'-オキシ-ビス(1-メチル-1-シラシクロペンテン)で置き換えることを教示している。更に、英国特許第1,569,681号明細書は、(a)分子中に少なくとも1個のメルカプト基含有オルガノシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン、(b)分子中に少なくとも1個のアリル基含有オルガノシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン及び(c)光増感剤を含むUV硬化性組成物を教示している。これらの特許の組成物の硬化に伴う臭気は、ビニル基含有組成物の場合程著しくはないが、これらの組成物中に使用した不飽和成分は製造しがたく、比較的高価である。

シロキサン被覆組成物の輻射線硬化に伴う臭気を減少させる更に別の試みとして、本特許出願の譲受人の所有する米国特許出願第713,940号明細書は、(a)メルカプト基含有オルガノシロキサ

(従来の技術と本明が解決しようとする問題点)

例えば、基材から粘着性物質及び他の物質の剥離性を改良するため、種々の基材に塗膜を与えるためシロキサン組成物を施すことは、多年にわたって実施されてきた。従来のシロキサン剥離塗料組成物は、通常、満足な使用性能を有するが、改良された組成物が引き続き求められている。特に、より迅速に硬化し、硬化工程でエネルギーの適用が一層少なくてすむ組成物が求められている。また、このような組成物を溶剤又は他の希釈剤の不存在で施すことができれば、付加的な利点の実現される。

メルカプトオルガノ基を有するオルガノポリシロキサン及びポリメチルビニルシロキサン硬化剤を含む輻射線硬化性被覆組成物は、米国特許第3,873,499号、同第4,064,027号及び同第4,052,529号明細書の開示から公知である。しかしながら、これらの組成物は、硬化工程後に不快な臭気を発するので、市場で嫌われる。臭気は、特に組成物を塗布、例えば紙被覆工程に使用

ン、(b)シクロヘキセニルエチル置換基

( $C_6H_4CH_2CH_2-$ )を有するシロキサン単位を少なくとも2個有するオルガノシロキサン、及び(c)光開始剤を含むUV硬化性組成物を教示している。しかしながら、低レベルのUV線及び低レベルの電子ビーム線で硬化するシロキサン被覆組成物がなお求められている。

米国特許第3,907,852号明細書は、 $\alpha, \omega$ -ジエンにシランを選択的に1分子付加させて $\omega$ -アルケニルシランを形成させ、これを次にホスフィンと反応させてシリルアルキルホスフィンを形成することを教示している。

米国特許第3,350,351号明細書は、40モル%の3-シアノプロピルメチルシロキサン単位、58モル%のジメチルシロキサン単位及び2モル%の7-オクテニルメチルシロキサン単位から成るコポリマーの遊離基硬化を教示している。

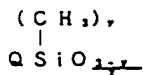
本発明の目的は、UV又は電子ビーム線にさらされたときに、不快な臭気を発生するという問題を起こすことなく迅速に硬化する改良されたシリ

コーン被覆組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段および作用効果)

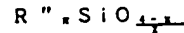
本発明の輻射線硬化性組成物は、(A)全有機基の50～99モル%がメチル基であり、全有機基の1～10モル%が式-RSH(式中Rは炭素原子数2～8の2価飽和脂肪族炭化水素基を表す)で表されるメルカプト基であり、(A)中の残りの有機基がフェニル基又は炭素原子数2～6のアルキル基である、25℃で少なくとも100センチストークの粘度を有するトリオルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンポリマー、及び

(B)一般式：



(式中yは1又は2であり、Qはビニル基及び式-R'(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>(式中R'は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH=CH-を表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又

は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有する)で表される高級アルケニル基から成る群から独立に選択された不飽和基であるが、不飽和基の少なくとも50モル%は高級アルケニル基である)のシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有し、残りのシロキサン単位は一般式：



(式中xは2又は3であり、R''は炭素原子数1～6の飽和1価炭化水素基を表し、全R''基の少なくとも50モル%はメチル基である)を有する、

(A)と相溶性のオルガノシロキサンを含み、成分(A)及び(B)の量は、組成物中のメルカプト基1個に対して合計0.2～2.0個の不飽和基を生じるのに充分である。

本発明は、更に、基材を前記組成物で処理して基材からの粘着性物質の剥離性を改良する方法を包含する。

本発明の輻射線硬化性組成物は、(A)メルカプト官能基を有するオルガノシロキサンポリマー及び(B)末端に不飽和アルケニル基を有するオ

ルガノシロキサンから成る成分を混合することによって得られる。

本発明に最も有用なメルカプト官能基を有するオルガノシロキサンポリマーは、25℃で少なくとも100センチストークの粘度を有するトリオルガノシロキサンで末端が封鎖されたポリマーである。ポリマーは25℃で100～1000センチストークの粘度を有して、該ポリマーを含む被覆組成物を、少量の溶剤を添加することなく基材に容易に施すことができるのが好ましい。ポリマーが25℃で200～600センチストークの粘度を有して、ポリマーを含む無溶剤被覆組成物が基材、例えば紙中に不所望な程、浸入又は浸透せず、より耐久性の硬化塗膜を生じるのが一層好ましい。

メルカプト官能基を有するオルガノシロキサンポリマー(A)は、式Z<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>のジオルガノシロキサン単位及び式Z<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> (式中Zは独立してメチル基、フェニル基、炭素原子数2～6のアルキル基及び式-RSH(式中Rは炭素原子数

2～8の2価飽和脂肪族炭化水素基を表す)によって表されるメルカプト基から成る群から選択された有機基を表す)の連続末端単位から成る。一般に、ポリマー中のZ基は、50～99モル%はメチル基であり、1～10モル%はメルカプト基であり、残りのZ基はフェニル基又は炭素原子数2～6のアルキル基、例えばエチル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基である。

ポリマー(A)中の全有機基の95～99モル%がメチル基であり、残りの基がメルカプト基であって、ポリマー(A)が主としてジメチルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位、

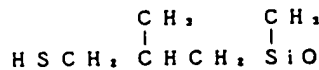
HSR<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)O単位及び

HSR<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>単位から成るのが好ましい。

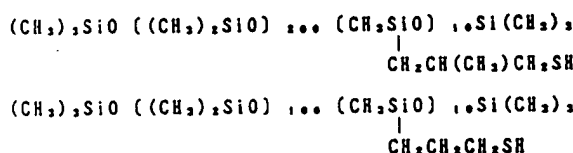
メルカプト基において、Rは炭素原子数2～8の2価の飽和脂肪族炭化水素基、例えばエチレン基、トリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、3-エチ

ルヘキサメチレン基、及びオクタメチレン基を表す。メルカプト基、例えば3-メルカプトプロピル基及び3-メルカプト-2-メチルプロピル基は、合成及び臭気の点から好ましい。即ち、これらのメルカプト基を有するポリジオルガノシロキサンは、他のメルカプト基を有するポリジオルガノシロキサンより一層便利に合成され、及び/又は未硬化状態で許容しうる臭気を有する。

ポリマー(A)は、主としてトリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位及び3-メルカプト-2-メチルプロピルメチルシロキサン単位、



から成るのが最も好ましい。好ましいメルカプトポリマー(A)の特定の例を以下に挙げる：



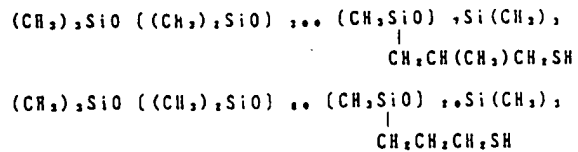
0~15重量%含んでいてよい。本発明の目的で、少量の環状物質をなお含んでいるシロキサン又は一緒に生成した環状物質を揮発により除去したシロキサンを使用することができる。

メルカプトポリマーを線状と記載するが、本発明の範囲及び思想内で、微量の非線状シロキサン単位、即ち、 $\text{SiO}_2$ 、及び $2\text{SiO}_2$ （式中2は前記のとおりである）及び微量の他の珪素に結合した基、例えばヒドロキシ基及びアルコキシ基（通常、市販のポリジオルガノシロキサン中に存在する）が存在しうる。メルカプトポリマーは非線状シロキサン単位及び他の基を含まないのが好ましい。

本発明の成分(B)としては、メルカプトポリマー(A)と相溶性であり、一般式(1)：

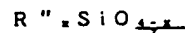


（式中yは1又は2であり、Qは不飽和基である）のシロキサン単位を分子中に少なくとも2個含む任意のオルガノシロキサンを使用することができ



本発明の被覆組成物中に使用するメルカプトポリマーは、周知の方法、例えば、米国特許第4,107,390号明細書に記載されている方法で製造することができる。例えば、適当なメルカプトポリマーは、周知の加水分解及び平衡方法を用いてメルカプトオルガノ置換シラン又はシロキサンから製造することができる。通常、シラン、例えばメルカプトプロピルメチルジクロロシランを過剰の水中で加水分解し、次いで、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ のような酸触媒を使用して、生成した加水分解物をシクロポリジメチルシロキサン及びトリメチルシロキサン末端基を含むシロキサンオリゴマーで平衡化することによってメルカプトシロキサンを製造するのが好ましい。平衡化操作によって製造した線状シロキサンは、150℃までの温度で揮発しうるシクロポリジオルガノシロキサンを少量、例えば

成分(B)は、全部一般式(1)から成るか又は一般式(1)の単位及び一般式：



（式中xは2又は3であり、R''は炭素原子数1~6の飽和1価炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基及びヘキシル基を表し、全R''基の少なくとも50モル%はメチル基である）を有する単位のコポリマーであってよい。

Qで表される不飽和基は、ビニル基及び式：

$-\text{R}'(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ （式中R'は $-(\text{CH}_2)_n-$ 又は $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}-$ を表し、mは1、2又は3の数値を有し、nは3又は6の数値を有し、pは3、4又は5の数値を有する）によって表される高級アルケニル基から成る群から独立に選択される。UV硬化によって発生する臭気は、不飽和基の少なくとも50モル%が高級アルケニル基である場合に、著しく改良されるが、更に臭気の発生を減少又は排除するには、実質的にすべての不飽和基が高級アルケニル基で

あるのが最も好ましい。

式  $-R'(CH_2)_nCH=CH_2$  によって表される高級アルケニル基は、少なくとも6個の炭素原子を含む。例えば、 $R'$  が  $-(CH_2)_5-$  を表す場合、高級アルケニル基は、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基、8-ノネニル基、9-デセニル基及び10-ウンデセニル基を包含する。 $R'$  が  $-(CH_2)_nCH=CH-$  を表す場合には、高級アルケニル基は殊に4, 7-オクタジエニル基、5, 8-ノナジエニル基、5, 9-デカジエニル基及び4, 8-ノナジエニル基を包含する。5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、9-デセニル基及び5, 9-デカジエニル基から成る群から選択されたアルケニル基は、アルケニルシロキサンを製造するため使用する $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンが容易に入手しうするため、好ましい。 $R'$  が  $-(CH_2)_5-$  を表し、基が末端不飽和結合だけを含むのが一層好ましく、 $R'$  が5-ヘキセニル基を表すのが最も好ましい。

$Me_2SiO(Me_2SiO)_{10}(HexMeSiO)_3SiMe_3$ 、  
 $HexMe_2SiOSiMe_2Hex$ 、 $Me_2SiO(HexMeSiO)_{10}SiMe_3$ 、  
 及び  $HexMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}SiMe_2Hex$

(式中  $Me$  はメチル基を表し、 $Hex$  は5-ヘキセニル基を表し、 $Vi$  はビニル基を表す)を包含する。本発明のため最も好ましい成分(B)ポリマーは、ジメチルシロキサン単位及び5-ヘキセニルメチルシロキサン単位の、5-ヘキセニルジメチルシロキサン基で末端が封鎖されたコポリマーである。このような、1.0~4.0モル%のジオルガノシロキサン単位が5-ヘキセニルメチルシロキサン単位であるコポリマーが最も好ましい。

本発明の被覆組成物に使用するオレフィンオルガノシロキサンは、数種の方法で製造することができる。例えば、 $SiH$  のような反応性基を有する公知シロキサンを、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエン、例えば1, 5-ヘキサジエンと反応させることができる。また、アルケニル置換シラン又はシロキサンから周知の加水分解及び平衡方法を用いて適当なオレフィンオルガノシロキサンを製造することができる。

成分(B)は、主としてジメチルシロキサン単位、トリメチルシロキサン単位、アルケニルメチルシロキサン単位及びアルケニルジメチルシロキサン単位から成る群から選択された単位から成る。本発明の成分(B)を形成するシロキサン単位は、例えば、トリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位、5-ヘキセニルジメチルシロキサン単位、5-ヘキセニルメチルシロキサン単位、ジメチルビニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、ジメチル-7-オクテニルシロキサン単位、メチル-7-オクテニルシロキサン単位、9-デセニルジメチルシロキサン単位、9-デセニルメチルシロキサン単位、5, 9-デカジエニルジメチルシロキサン単位、6-ヘプテニルメチルシロキサン単位及びジメチル-8-ノネニルシロキサン単位である。

成分(B)の特定の例は、

$ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}(HexMeSiO)_3SiMe_2Vi$ 、  
 $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}(HexMeSiO)_3SiMe_3Vi$ 、  
 $HexMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}(HexMeSiO)_3SiMe_2Hex$ 、

通常、シラン、例えば5-ヘキセニルメチルジクロロシランを過剰の水中で加水分解し、次いで、生じた加水分解物を塩基触媒、例えばKOHを用いてシクロポリジメチルシロキサン及びアルケニルジメチルシロキサン末端基を含むシロキサンオリゴマーで平衡させることによってオレフィンシロキサンを製造するのが好ましい。しかしながら、5-ヘキセニルメチルジクロロシランのようなシランを加水分解し、同時にシクロポリジメチルシロキサン及び1, 3-ジアケニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンで平衡させる一工程触媒方法で本発明のオレフィンポリジオルガノシロキサンを有利に製造することもできると考えられる。

平衡操作によって生成する線状シロキサンが、150℃までの温度で揮発性のシクロポリジオルガノシロキサンを少量、例えば0~15重量%含むうることを注意すべきである。本発明の目的には、少量の環状物質をなお含むシロキサン、又は一緒に生成した環状物質を揮発により除去したシ

ロキサンを使用することゝできる。

オレフィンオルガノシロキサンを線状と記載するが、本発明の範囲及び思想内で微量の非線状シロキサン単位、即ち、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{R}''\text{SiO}_{3/2}$  (式中  $\text{R}''$  は前記のものを表す) 及び、通常市販のポリジオルガノシロキサン中に存在する微量の他の珪素結合基、例えばヒドロキシ基及びアルコキシ基が存在してもよい。オレフィンポリジオルガノシロキサンは、非線状シロキサン単位及び他の基を含まないのが好ましい。

(A) 及び (B) の量が組成物中でメルカプト基 1 個に対して合計 0.2 ~ 2.0 個の不飽和基を提供するのに充分である成分 (A) 及び (B) の混合物が、輻射線硬化性組成物として有用である。効率のよい硬化のため、(A) 及び (B) を組成物中でメルカプト基 1 個に対して合計 0.4 ~ 0.8 個の不飽和基を提供する割合で混合するのが好ましく、メルカプト基 1 個に対して約 0.5 個の不飽和基が最も好ましい。

本発明の組成物は、輻射線硬化性組成物に共通

は、1969年のアメリカン・ケミカル・ソサエティ (American Chemical Society) の刊行物である "Stabilization of Polymers and Stabilisers Processes" に記載されている。これらの抑制剤は、約 50 ppm 程度の低い濃度で有効である。

紫外線の作用下での本発明の組成物の硬化速度を増加するため、有効量の光増感剤を使用することが望ましい。適当な光増感剤、例えば周知の芳香族ケトン、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、ジベンゾスベロン及びベンゾインエチルエーテル及びアゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリルを使用することができる。適当な光増感剤を、前記組成物の硬化前の任意の時点で本発明の組成物と混合することができる。これらの化合物は、約 500 ppm 程度の濃度で光増感剤として有効である。

本発明の組成物は、組成物の輻射線硬化を著しく妨害しない他の非必須成分、例えば顔料及びレオロジー調節添加剤を含んでいてよい。

の成分、例えば光増感剤及びゲル化抑制剤を含んでいてもよい。前記成分の有効量は、簡単な実験によって決定することができる。

輻射線硬化性組成物は、製造後、少なくとも 8 時間、好ましくは少なくとも 24 時間の間、室温で硬化又はゲル化しない場合に一層有用である。本発明の組成物は、輻射線の不存在で室温で 24 時間を越えてもゲル化しないことが判った。しかしながら、ある場合には、数日又は数週間にわたってゲル化が確実に起こらなくするのが望ましいこともある。この目的で、ゲル化抑制剤を本発明の組成物と、組成物の硬化又はゲル化前の任意の時点で混合することができる。本発明の組成物に任意の適当なゲル化抑制剤を使用することができるが、現在、本発明者に判っている最良の抑制剤は、2 価フェノール及びそのアルキル化誘導体である。更に詳述すれば、抑制剤は、ビロカテコール若しくはヒドロキノン又はそのモノエーテル又はアルキル置換ビロカテコール若しくはヒドロキノン又はそのモノエーテルである。これらの物質

詳述すれば、(a)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、  
(b) アルケニルジメチルシロキサン単位及び  
(c)  $\text{SiO}_2$  単位から成り、(a) 及び (b)

単位：(c) 単位の比が 0.6 : 1 ~ 1.1 : 1 であるコポリマーであって、該コポリマーの珪素と結合したヒドロキシ基の含有率が 0.7 重量% 以下であるコポリマーとして説明されるトルエン可溶性シロキサン樹脂のような割離制御添加剤を使用することは、本発明の範囲内に属するものである。

(b) シロキサン単位中のアルケニル基が、式  $-\text{R}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$  (式中 R は  $-(\text{CH}_2)_p-$  又は  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}=\text{CH}-$  を表し、m は 1、2 又は 3 の数値を有し、n は 3 又は 6 の数値を有し、p は 3、4 又は 5 の数値を有する) で表されるシロキサン樹脂は、組成物の他の成分と共に一層迅速かつ完全に硬化するので、本発明の組成物に特に有用である。割離添加剤は、使用する場合、被覆組成物の 5 ~ 45 重量% の量で使用するのが典型的である。

所望量の前に記成分及び任意の付加的成分を任意

の適当な方法、例えば攪拌、ブレンド及び／又はタンブリング法で及び任意の適当な順序で混合することによって被覆組成物を製造する。

本発明を実施する好適な方法は、二液型組成物を製造することであり、一方の液は、メルカプトアルキル基を有する、トリオルガノシロキサン基で末端が封鎖されたポリジオルガノシロキサンを含み、他方は脂肪族不飽和硬化剤を含む。必要に応じて、二液のいずれかに任意の付加的成分を含んでいてよい。本発明の輻射線硬化性組成物が望ましい場合、各液の適切な量を混合して本発明の組成物を形成し、その組成物を直ちに使用することができる。従って、本発明のこの実施方法によれば、所望の成分の所定量を包装し、個々の成分のゲル化を起こすことなく、使用前数ヶ月貯蔵することができる。

本発明の組成物は、輻射線硬化性ペイント添加物、コイル被覆、繊維処理剤、撥水性塗料、インク等、並びに輻射線硬化性剥離塗料として有用である。

分野では、剥離塗料の量は、一般に、1 ml 当たり約 0.1 ~ 2.0 g である。

本発明方法において、本発明の組成物を適当な方法、例えばハケ塗り、浸漬、噴霧、ロール塗布及びスプレッドによって基材に塗布する。紙の被覆分野で周知の任意の適当な方法、例えばトレイリングブレードコーター、エアナイフ、接触ロール、グラビアロール、プリント又は他の任意の公知方法で前記組成物を紙に塗布することができる。本発明の組成物を必要に応じて基材の全面又はその一部分に施すことができる。組成物を施した後、施した組成物中に存在する溶剤を除去するのが好ましい。混合物は組成物の製造又は基材への前記組成物の適用を補助するため溶剤を必要としないような粘度を有するのが好ましい。

施した本発明の組成物の少なくとも一部を、曝露された組成物を硬化させ、基材に粘着させるのに十分に長い時間エネルギー線に曝露することにより組成物を硬化させる。施した全組成物を輻射線にさらし、硬化させるか、又はその一部だけを

本発明の組成物を任意の適当な固体基材、例えばセルロース物質、例えば紙及び木材；金属、例えばアルミニウム、鉄及び銅；プラスチック、例えばポリエチレン若しくはポリプロピレンフィルム若しくはシート、他の表面、例えば紙上のポリエチレン若しくはポリプロピレンフィルム若しくはシート、ポリアミド、例えばナイロン及びポリエステル、例えばマイラー (Mylar) (デラウェア州ウィルミントンの E. I. DuPont Nemours の登録商標)；及び珪質物質、例えばセラミックス、ガラス及びコンクリートに施し、硬化させる。

本発明の組成物は、紙又はプラスチック被覆紙上の接着剤剥離塗料として特に有用である。前記組成物を薄い層で紙の表面に施して、塗布される紙 1 m<sup>2</sup> 当たり約 1 g の量で塗膜を生じることができる。硬化した状態では、これらの薄い塗膜は、後記の方法で測定して接着剤の改良された剥離性を生じる。前記塗膜を、塗膜の輻射線硬化が損なわれない限り、一層薄い層又は厚い層で施すこともできることを理解すべきである。紙剥離塗料の

輻射線にさらし、硬化させ、その後、未硬化組成物を必要に応じて除去することができるものと理解すべきである。

本発明の目的で、エネルギー線は、化学線、例えば紫外線、X-線及び $\gamma$ -線並びに粒子線、例えば $\alpha$ -粒子及び電子ビームから成る群から選択された輻射線である。前記組成物を硬化させ、基材に接着させるため、本発明の組成物をエネルギー線に曝露すべき時間は、組成物に入射する輻射線のエネルギー及び強度に左右される。更に、入射する輻射線の有効性は、数種のファクターに左右される。例えば、低いエネルギー電子ビームが空気中より不活性雰囲気、例えば窒素中で有効であることは知られている。もちろん、入射輻射線の強度がエネルギー源と組成物との間の距離に反比例することも良く知られている。どのような形のエネルギー線の本発明方法に使用する場合でも、本発明の組成物を該組成物を硬化させ、基材に接着させるのに十分な時間曝露する。

紫外線は、比較的安全で、低コストで、かつ電



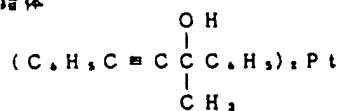
力必要量が低いので、本発明の組成物の硬化に好ましいエネルギー線である。更に、約200～400ナノメートルの波長を有する輻射線を含む紫外線は、このような輻射線が紙上に塗布された本発明の組成物を、下記の実施例に詳述するように、1秒以内に硬化させるので、本発明方法に極めて好ましい。

#### (実施例)

下記の実施例は、当業者に本発明を説明するため示すものであり、特許請求の範囲に適切に記載した本発明を限定するものではない。部又はパーセントによる割合はすべて、特に断らない限り、重量による。

#### 例1：製造

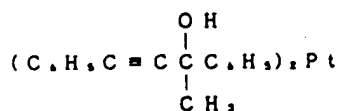
冷却器及び温度計を装着したフラスコ中で1, 5-ヘキサジエン(160g、1.95m)、白金錯体



た。

#### 例3：製造

冷却器、添加ロート及び温度計を装着したフラスコ中で1, 5-ヘキサジエン(164g)及び白金錯体



(0.05g)を混合することによって5-ヘキセニルジメチルクロロシランを製造した。ジメチルクロロシラン(92g)を、ポット温度が40℃を越えないような速度で添加した。混合物を室温で48時間放置した。生成物は、減圧蒸溜により(沸点39～40℃/2.2mmHg)68%の収率で単離された。

#### 例4：製造

フラスコ中で5-ヘキセニルジメチルクロロシラン(124.27g)、珪素と結合したヒドロキシル基を約4%有するヒドロキシル基で末端が封鎖されたポリジメチルシロキサン(345g)及

(0.1g)及シロチルジクロロシラン(5g)を混合することにより5-ヘキセニルメチルジクロロシランを製造した。混合物を40℃に加熱して反応を開始させた。混合物に、温度を55℃以下に保持するようにメチルジクロロシラン(120g)を更に滴加した。生成物は減圧蒸溜により(沸点67～69℃/2mmHg)87.6%の収率で単離された。

#### 例2：製造

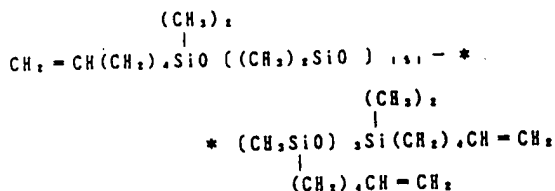
トルエン(75g)中のシラン(150g)の混合物に水(225g)を添加し、1.5時間攪拌することによって5-ヘキセニルメチルジクロロシランの加水分解物を製造した。トルエン層を水から分離し、まず10%重炭酸ナトリウム水溶液(115mL)、次いで水(75mL)で3回洗浄した。残渣を回転蒸発器(92℃/8mmHg)でストリッピングし、塩化マグネシウム及び活性炭で処理し、ろ過助剤によりろ過した。加水分解物は理論値19.01%に対して18.6%の-CH=CH<sub>2</sub>含有率を有する僅かに着色した液体であっ

びトルエン(100g)を混合し、14時間加熱還流することによって5-ヘキセニル基で末端が封鎖されたポリジメチルシロキサン流体を製造した。冷却後、トリエチルアミン(30g)を添加し、混合物をろ過前に2時間攪拌した。ろ液を真空下にストリッピングして揮発性物質を1mmHgで100℃まで除去した。残渣をフラー土(5g)と2時間攪拌することにより脱色し、ろ過して、無色のポリシロキサン流体370.1gを得た。

#### 例5：製造

フラスコ中でシクロポリジメチルシロキサン(17.4g)、例2からの5-ヘキセニルメチルジクロロシランの加水分解物(0.85g)、例4からの5-ヘキセニル基で末端が封鎖されたポリジメチルシロキサン流体(5.5g)及びKOH(0.1g)を混合し、150℃に5時間加熱することによってジメチルシロキサン単位及び5-ヘキセニルメチルシロキサン単位の5-ヘキセニル基で末端が封鎖されたコポリマーを製造した。冷却後、混合物に二酸化炭素を30分間吹き込んでKOHを

中和した。物質を口過して、下記の平均式にほぼ一致するコポリマーを得た。



#### 例 6

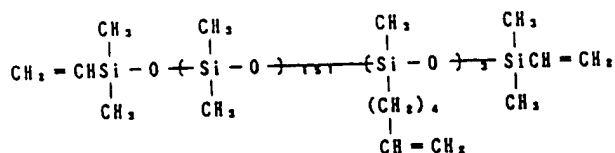
ジメチルシロキサン単位及びメルカプトアルキルメチルシロキサン単位の、トリメチルシロキサンで末端が封鎖されたコポリマー（2.5 g）を例 5 で製造したジメチルシロキサン単位及び 5-ヘキセニルメチルシロキサン単位の、5-ヘキセニル基で末端が封鎖されたコポリマー（2.23 g）と混合することにより輻射線硬化性組成物を製造した。組成物中の不飽和基：メルカプト基の比は、約 0.58 であった。メルカプト基を含むポリマーは、25℃で 1200 センチストークの粘度を有し、下記の平均式にほぼ一致した。

以下余白

させると、ほとんど不快な臭気が検出されることがなく、汚点、摩擦落ち及び移行なしに硬化した。

#### 例 7

メルカプトポリマー I（5 g）をジメチルシロキサン単位及び 5-ヘキセニルメチルシロキサン単位のビニルジメチルシロキサンで末端が封鎖されたコポリマー（3.15 g）と混合して均一な硬化性組成物を得た。ビニルジメチルシロキサンで末端が封鎖されたコポリマーは、25℃で 310 センチストークの粘度を有し、概して下記の平均式に一致した。



組成物を例 6 と同様にしてポリエチレン被覆紙に施し、電子ビームの下で 3 メガラドを照射した後、硬化することが観察された。不快臭の程度は、不飽和基のすべてがビニル基である同様の組成物の硬化に比べて著しく減少していた。

組成物を低密度ポリエチレン被覆紙に約 1.3 g/cm<sup>2</sup> の塗布重量で施した。被覆紙を 2 MV 電子ビームの下を通過させ、輻射線 1.5 メガラドで硬化させた。不快な臭気は検出されなかった。塗膜は、汚点、摩擦落ち、移行の状態が認められないときに、塗膜が硬化したと見なした。摩擦落ちの程度は、塗膜を人差指で摩擦して被覆が除去されるかを見ることによって測定した。接着テープ片が、これをまず塗膜に接着させ、次いで除去し、その接着剤保有表面をそれ自体重ねた場合に、それ自体に粘着すれば、その塗膜は、移行を示さないと見なされる。

この組成物が UV 線照射下にも硬化しうることを示すため、2 重量%のベンゾフェノンを経組成物の一部に添加し、変性した塗膜を前記のポリエチレン被覆紙に施した。塗膜は、70 ft/分（21.3 m/分）の速度で UV ランプの下を通過

剥離試験のため、モンサント（Monsanto）（登録商標）GMS-263 アクリル接着剤を用いて下記の操作により硬化後直ちに積層することによって硬化した剥離塗膜を製造した。アクリル接着剤溶液を硬化した塗膜にバード（Bird）バーを用いて 3 ミルの湿潤厚で施した。接着剤を 70℃で 60 秒加熱し、次いで、再び室温に 1 分冷却した。乾燥した接着剤に 60 ポンド（27.2 kg）の脱消リソ（matte litho）のシートを施し、生じた積層体を 4.5 ポンド（2.0 kg）のゴム被覆ロールで圧延し、室温で 24 時間熟成した。

積層体の剥離試験は、積層体を幅 1 インチ（2.54 cm）のストリップに切断し、紙/シリコン層から脱消/接着剤層を 180°の角度で毎分 400 インチ（毎分 10.2 m）引っ張ることによって行なった。単層を分離するのに必要な力は、75 g/in（29.5 g/cm）であった。

#### 例 8

この例は、外部二重結合を有する化合物が、内部二重結合を含む化合物よりはるかに容易に、電

子ビーム照射の条件下にメルカプトポリマーで硬化することを示すものである。

メルカプトポリマー I (10 g) を 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(5-ヘキセニル)ジシロキサン (0.68 g) と混合し、S2S クラフト紙上に塗布した。塗膜は、1.5 メガラドの電子ビーム線にさらしたとき、汚点、摩滅落ち及び移行なく硬化した。例 7 に記載したように試験した剥離力は、45 g/in (17.7 g/cm) であった。

比較のため、メルカプトポリマー I (10 g) 及び 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジシクロヘキセニルエチルジシロキサン (0.70 g) 又は 1, 1'-オキシビス(1-メチル-1-シラシクロペンテン) (0.42 g) を S2S クラフト紙上に塗布し、電子ビーム線にさらした。それぞれの場合に、塗膜は、6 メガラドの輻射線にさらした場合でさえ硬化しなかった。

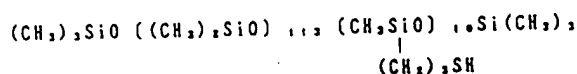
#### 例 9: 比較

この例は、ペンダントアルケニル基だけで末端

5-ヘキセニル)ジシロキサン (0.34 g) 及びベンゾフェノン (0.1 g) を混合することによって製造した。混合物を 50℃ に加熱してベンゾフェノンを溶解させた。

組成物 B は、メルカプトポリマー I (2.5 g)、例 5 で製造した 5-ヘキセニル官能基を有するポリマー (2.23 g) 及びベンゾフェノン (0.1 g) を混合することによって製造した。

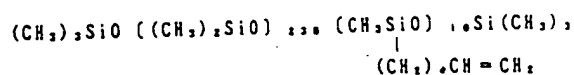
組成物 C は、メルカプトポリマー II (32.8 部)、シクロヘキセニルエチル官能基を有するポリマー (65.7 部) 及びベンゾフェノン (1.5 部) を混合することによって製造した。メルカプトポリマー II は、25℃ で約 300 センチストークの粘度を有し、平均式:



にほぼ一致する、ジメチルシロキサン単位及びメルカプトプロピルメチルシロキサン単位のトリメチルシロキサン基で末端が封鎖されたコポリマーである。シクロヘキセニルエチル官能基を有する

を封鎖するトリメチルシロキサンを含むシロキサンが電子ビーム照射の条件下にメルカプトポリマーで、ペンダントアルケニル基の他にアルケニルジメチルシロキサン末端封鎖基を含むシロキサン程容易には硬化しないことを示す。

メルカプトポリマー I (5 g) 及び平均式:



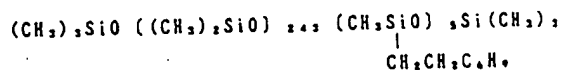
にほぼ一致するトリメチルシロキサン基で末端が封鎖されたポリマー (1.6 g) の混合物を S2S クラフト紙上に塗布し、電子ビーム線に晒した。塗膜は、6 メガラドの輻射線にさらしても硬化しなかった。

#### 例 10

この例は、5-ヘキセニル官能基を有するシロキサン又はシクロヘキセニルエチル官能基を有するシロキサンを含む組成物の UV 線硬化速度の比較を示すものである。

組成物 A は、メルカプトポリマー I (5 g)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(5-

ポリマー I は、25℃ で約 2000 センチストークの粘度を有し、平均式:



にほぼ一致する、ジメチルシロキサン単位及びシクロヘキセニルエチルメチルシロキサン単位のトリメチルシロキサン基で末端が封鎖されたコポリマーである。

各組成物を 30 psi のブレード圧でトレイリングブレードコーターを用いて S2S クラフト紙上に塗布した。塗膜を紫外線中で、入力 200 ワット/in (78.7 ワット/cm)、出力 1.4 kW/m 及び 366 nm に UV 最大を有する 20 インチ (50.8 cm) ハノビア (Hanovia) 中圧ランプの下を約 80 mm の距離で通過させることによって硬化させた。各塗膜がランプの下を通過し、なお硬化を達成できた速度を測定することによって塗膜の硬化速度を比較した。ランプは、60 f/分 (18.3 m/分) の速度が 0.58 秒の露光時間を生じるように幅 7 インチ (17.8 cm) の窓を有し

ていた。組成物A及びB、60ft/分(18.3m/分)の速度で硬化したが、組成物Cは30ft/分(9.1m/分)以下の速度でしか硬化しなかった。各塗膜は、汚点、摩滅落ち及び移行の状態が認められない場合に、硬化したと見なした。

特許出願人

ダウ コーニング コーポレーション

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 舘 和 之

弁理士 石 田 敬

弁理士 古 賀 哲 次

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也